Searching PAJ 1/1 ページ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

H01R 1/20

(11)Publication number : 07-161589 (43)Date of publication of application : 23,06,1995

(51)Int.Cl. H01G 9/058

(21)Application number : 05-339729 (71)Applicant : NISSHINBO IND INC

(22)Date of filing: 06.12.1993 (72)Inventor: SAITO KAZUO
HAGIWARA ATSUSHI

ОКАМОТО ТОЅНІЈІ

(54) ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an electric double-layer capacitor, wherein conventional defects are overcome, the internal resistance is low.the low internal resistance is not changed even if discharging is overlapped, and the long life is provided.

CONSTITUTION: This electric double—layer capacitor is related to the electric double—later capacitor, which is constituted by bonding polarizing electrodes on one surface or both surfaces of a conductive material by using a conductive bonding agent. Therefore, the polarizing electrode is mainly formed of carbon material comprising carbon, noncrystalline carbon and expanded graphite. As the conductive bonding agent, the bonding agent mainly comprising a resin and expanded graphite is used. Or the polarizing electrode is formed of a carbon material mainly comprising the activated carbon, the noncrystalline carbon and the expanded graphite; and the conductive bonding agent, the bonding agent chiefly comprising the resin and the expanded graphite is used.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開平7-161589

(43)公開日 平成7年(1995)6月23日

(51) Int.Cl. ⁶ H 0 1 G	9/058	袟	別記号	庁内整理番号	FΙ				技術表示	示箇月
H01B	1/20		D							
				9375-5E	H01G	9/ 00	301	Α .		
				9375-5E			301	В		
					客查請求	未請求	請求項の数13	FD	(全 1	8 頁
(21) 出顧番号		特顯平5-	339729		(71)出顧人					
						,	黄株式会社			
(22)出顧日		平成5年	(1993) 12	月6日			中央区日本橋人用)町2	丁目31名	#11号
					(72)発明者					
							○立区西新井柴町 ○全社東京研究・1			日積
					(72)発明者	萩原	k			
						東京都具	2立区西新井栄	T1-1	8-1	日積
							t会社東京研究 ¹	•		
					(72) 登明者			/	••	
							 	T1 -1	8-1	日始
						紡績株	大会社東京研究	ァンター	-内	
					(74) 代理人		小林 雅人			
					(,1492)	J	db/			

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57)【要約】

【目的】 従来の欠点を克服し、内部抵抗が低く且つ放 電を重ねてもこの低い内部抵抗の変化がなく長寿命の電 気二重層キャパシタを提供する。

【構成】 本発明の電気二重層キャパシタは、導電材料の片面苦しくは両面に、分極性電極を導電性差差剤を用いて接着して構成される電気二重層キャパシぞにおいて、前記分極性電極を、主として活性炭、非晶質炭素及び膨振無鉛よりなる炭素材により形成したことを特徴とするか、前記導電性接着剤に、主として相脂及び膨張開鉛よりなる炭素剤を使用したことを特徴とするが、減いは、前記分極性電極を、主として活性炭、非晶質炭素及び膨張無鉛よりなる炭素材により形成すると末に、前記等電性接着剤に、主として活性炭、非晶質炭素及可膨張無鉛よりなる炭素材により形成すると末に、前記等電性接着剤に、主として補脂及び膨張無鉛よりなる接着剤を摂したことを特度とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電材料の片面若しくは両面に、分極性 電極を導電性接着剤を用いて接着して構成される電気二 重層キャパシタにおいて、前記分極性電極を、主として 活性炭、非晶質炭素及び膨張黒鉛よりなる炭素材により 形成したことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項2】 導電材料の片面若しくは面面に、分極性 電極を導電性接着剤を用いて接着して構成される電気二 重層キャパシタにおいて、前記導電性接着剤に、主とし て樹脂及び膨張黒鉛よりなる接着剤を使用したことを特 10 徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項3】 導電材料の片面若しくは両面に、分極性 電極を導電性接着剤を用いて接着して構成される電気二 重層キャパシタにおいて、前記分極性電極を、主として 活性炭、非晶質炭素及び膨張黒鉛よりなる炭素材により 形成すると共に、前記導電性接着剤に、主として樹脂及 び膨張黒鉛よりなる接着剤を使用したことを特徴とする 電気二重層キャパシタ。

【請求項4】 漢電材料が液体不振過性のものである請 求項1乃至3のいずれかに記載の電気二重層キャパシ Э.

【請求項5】 活性炭が粉末状、粒状、繊維状のもので ある請求項1又は3に記載の電気二重層キャパシタ。 【請求項6】 非晶質炭素材料が、ポリカルボジイミド 樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂等の 熱硬化性樹脂を非酸化性雰囲気下で焼成することより得 られるものである請求項1叉は3に記載の電気二重層キ ャパシタ。

【請求項7】 炭素材が、主としてポリカルボジイミド 樹脂、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂等の 30 非酸化性雰囲気下で焼成することより非晶質炭素材料と なる熱硬化性樹脂、活性炭及び膨張黒鉛よりなる混合物 を、非酸化性雰囲気下で焼成することより得られるもの である請求項1又は3に記載の電気二重層キャパシタ。 【請求項8】 炭素材における活性炭と膨張黒鉛の比率 が、活性炭の100重量部に対して膨張黒鉛が0.01 ~1000重量部である請求項7に記載の電気二重層キ ャパシタ。

【請求項9】 炭素材における活性炭と非酸化性雰囲気 下で焼成することより非晶質炭素材料となる熱硬化性樹 40 はブロック状のカーボンフォームを賦活したもの(特開 脂の比率が、活性炭の100重量部に対して熱硬化性樹 脂が0.5~100重量部である請求項7に記載の電気 二重層キャパシタ。

【請求項10】 樹脂が、ポリカルボジイミド、フェノ ール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエチレン。 ポリプロピレン、ポリアセチレン、エチレン酢酸ビニル 共重合体、ポリスチレン、ピッチ、ポリエチレンテレフ タレート (PET)、ポリプチレンテレフタレート (P BT)、イソプチルーイソプレンゴム共重合体ゴム、ブ タジエンゴム、スチレンゴム、シリコーンゴム、エチレ 50 粉落ちや繊維の脱落による容量の低下といった問題があ

ンプロピレンゴム、ニトリルゴム、アクリルゴム、ウレ タンゴム、ふっ素ゴム、ポリビニルブチラアール、メチ ルセルロース、ヒドロキシプロピルーメチルセルロー ス、カルボキシメチルセルロース、エチルヒドロキシエ チルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースより選 ばれた1種又は2種以上の混合物である請求項2に記載 の雷気二重層キャパシタ。

【請求項11】 漢霊性接着剤が、溶媒を含んでたるも のである請求項2に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項12】 溶媒が、トルエン、アセトン、水、メ タノール、エタノール、プロパノール、テトラクロロエ チレン、トリクロルエチレン、プロムクロロメタン、ジ アセトン、ジメチルホルムアミド、エチルエーテル、ク レゾール、キシレン、クロロホルム、プタノール、ジメ チルエーテルより弾ばれた1種又は2種以上の混合物で ある請求項11に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項13】 導電性接着剤における樹脂及び膨張黒 鉛の比率が、樹脂の100重量部に対して膨張黒鉛が 0.01~5000重量部である請求項2に記載の電気 20 二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は電気二重層キャパシタに 関するものである。

[0002]

【従来の技術】電気二重層キャパシタは、小型で大容量 のキャパシタとしてマイコンのメモリ等のバックアップ 用電源として用いられているが、現在商品化されている 電気二重層キャパシタは、内部抵抗が高いためにせいぜ い数mA程度までの充放電しかできず、従って、内部抵 抗の低く、数A~数百Aの大電流を瞬時に充放電するこ とのできる電気二重層キャパシタの開発が望まれている のが現状である。

【0003】従来より、電気二重層キャパシタ用の分極 性電極については、大電流を充放電することのできる分 極性電極を提供するためにさまざまな提案がなされてお り、例えば、活性炭粉末を電解液と混合してペースト状 にしたもの (特開平1-102914号公報参照) や、 活性炭素繊維(特開平3-141629号公報参照)又 平3-141629号公報参照)、或いは、パインダと してポリエチレン、ポリプロピレンを用いたもの (特開 平4-22062号公報参照)や、ポリアセン等のポリ マーを用いたもの(特開平4-288361号公報参 昭)の使用が提案されている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記活 性炭や活性炭素繊維を用いた分極性電極には、活性炭同 土の接触が弱いため内部抵抗が高くなったり、或いは、

り、上記ブロック状のカーボンフォームを賦活すること によって得た分極性電極では、内部抵抗の低下や粉落ち 等の問題は解決できるものの、賦活が表面にとどまって 内部まで十分に行われないために、単位体積又は単位重 量当たりの静電容量を大きくすることが困難という難点 がある。又、バインダにポリエチレン、ポリプロピレン 等を用いたものは、活性炭の吸着性能の低下が著しく、 ポリアセンを用いたものはポリアセンの導電性が低いた めに内部抵抗が高く、更に、ポリアセンは耐薬品性が低 く、サイクル寿命が短いという欠点があり、改善が望ま 10 や導電性接着剤は、充放電の繰り返しを行っても層間化 れていた。

【0005】又、内部抵抗を下げることを意図して、グ ラファイト粉末或いは金属粉末を導電化剤として電極に 湿入することも考えられが、グラファイト粉末は、充放 電の際、層間にイオンをインターカレーションする性質 を持っており、このインターカレーションの繰り返しに よりグラファイトが崩壊を起こすため、実際には使用す ることができず、金属粉末は、一部の高価な貴金属を除 き、強酸、強アルカリの電解液中でイオン化して電解液 中に溶出してしまい、やはり実際には使用することがで 20 ついて説明する。 きない。

【0006】更に、ガラス状炭素等の液体不透過性の導 電材料の片面若しくは両面に、分極性電極を導電性接着 剤を用いて接着することも提案されていて、このような 導電性接着剤に用いられている導電性フィラーとして は、例えば、特別平5-074658号公報ではグラッ シーガーポン、黒鉛粉末、アセチレンブラツク、ケッチ ェンプラツク、グラファイト短繊維が挙げられている が、グラッシーカーボンは導電性が低いといった欠点が あり、黒鉛粉末、グラファイト短繊維では、充放電の際 30 に層間にイオンをインターカレーションする性質を持っ ており、このインターカレーションの繰り返しによりグ ラファイトは崩壊を起こし、導電フィラーとして実際に は使用することができず、又、ケッチェンブラックは高 価であり、アセチレンブラックはかさ高く、単位体積当 たりに混入できる量が少なくなってしまうという欠点が あつた。

【0007】本発明は、上記従来の欠点を克服し、内部 抵抗が低く且つ放電を重ねてもこの低い内部抵抗の変化 がなく長寿命の電気二重届キャパシタを提供することを 40 目的としてなされたものである。

[0008]

【課題を解決するための手段】上記目的を解決するため に本発明が採用した電気二重層キャパシタは、導電材料 の片面若しくは両面に、分極性電極を導電性接着剤を用 いて接着して構成される電気二重層キャパシタにおい て、前記分極性電極を、主として活性炭、非晶質炭素及

び膨張黒鉛よりなる炭素材により形成したことを特徴と するか、前記導電性接着剤に、主として樹脂及び膨張黒 鉛よりなる接着剤を使用したことを特徴とするか、或い 50 1~1000重量部、好ましくは、0.1~500重量

は、前記分極性電極を、主として活性炭、非晶質炭素及 び膨脹異鉛よりなる炭素材により形成すると共に、前記 導電性接着剤に、主として樹脂及び膨張黒鉛よりなる接 着剤を使用したことを特徴とするものである。

【0009】即ち、本発明の発明者らは、上記目的を達 成するために鋭意研究を行った結果、膨張黒鉛は十分に 層間が開いているので、充放電を繰り返してもインター カレーションによる層間の膨張収縮を起こさないという 特性を有しており、膨張黒鉛を含有している分極性電極 合物の生成による形状の崩壊がなく、従って内部抵抗の 低下がなく、しかも長寿命で高出力の電気二重層キャパ シタができるのではないかという着想を得、更に研究を 続けた結果、本発明を完成させたものである。

【0010】以下に本発明を具体的に説明する。

【0011】本発明の電気二重層キャパシタは、上記の とおり、液体不添過性の進電材料の片面若しくは画面 に、分極性電極を進電性接着剤を用いて接着して構成さ れるタイプのものであるので、まず、この分極性電極に

【0012】本発明で使用する分極性電極は、主として 活性炭、非晶質炭素及び膨張単鉛上りなる炭素材により 形成されるものであり、これらのうちの活性炭として は、オガ層、椰子がら等の天然植物、又は、石炭、石油 等から得られる芳香鷹多環縮合物、或いは、フェノール 系、アクリル系、芳香属ポリアミド系、セルロース系等 の合成樹脂を炭化し、常法によって賦活したものを挙げ ることができ、特に限定はされない。又、上記活性炭の 形状としては、粉末状、粒状、繊維状等の任意のものを 挙げることができ、その比表面積も特に限定されない

が、500m*/g以上が好ましい。 【0013】又、前記非晶質炭素(従来技術おけるバイ ンダに相当する) は、例えば熱硬化性樹脂を非酸化性雰 囲気で焼成したものであり、従来より公知の炭素材であ る。非晶質炭素を製造するための原料となる熱硬化性樹 脂としては、ポリカルボジイミド樹脂、フェノール樹 脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂等を例示することができ るが、特に限定されない。

【0014】残る成分である膨張黒鉛も従来より公知の ものであり、天然の鱗片状黒鉛に濃硝酸と濃硫酸の混 酸、及び、塩素酸カリウム、重クロム酸カリウム、過マ ンガン酸カリウム等の強力な酸化剤を併用して湿式酸化 し、この湿式酸化した黒鉛を900℃以上の高温で急熱 することにより黒鉛の層間に含まれていた酸化剤を分解 し、50倍から300倍に履間を膨張させた黒鉛であ り、本祭明ではその粉末を使用する。

【0015】 上記活性炭と膨張黒鉛との量比は、目的と する分極性電極の物性等により決定すればよいが、例え ば、活性炭100重量部に対して膨張黒鉛粉末を0.0

部使用するという範囲を挙げることができる。

比も、目的とする分極性電極の物性等により決定すれば よいが例えば、活性炭100重量部に対して非晶質炭素 となる樹脂を0.5~100重量部、好ましくは、1~ 50重量部使用するという範囲を挙げることができる。 【0017】本発明で使用する前記分極性電極は、以下 に脱明する方法により、その主成分たる活性炭、非晶質 炭素及び膨張黒鉛粉末を複合することにより製造され る。即ち、まず、前記活性炭、非晶質炭素及び膨張黒鉛 10 ド、エチルエーテル、クレゾール、キシレン、クロロホ 粉末を混合して活性炭混合物を得るのであり、この混合 工程では、通常の工業的な混合方法、例えば、攪拌棒、 ニーダー、ボールミル、サンプルミル、ミキサー、スタ ティックミキサ、リボンミキサー等による方法を採用す ることができる。

【0016】又、活性炭と非晶質炭素となる樹脂との量

【0018】次に、この活性炭混合物を、必要に応じ所 定の大きさに成型するのであって、この成型工程は、加 圧成型、静水圧成型、押し出し成型、射出成型、ベルト プレス、プレス加熱、ロールプレスなど従来公知の方法 によつて行うことができる。

【0019】上記のようにして得られた成型体を次に焼 成する。この焼成工程は、従来公知のいずれの方法によ ってもよく、例えば、真空、或いはアルゴン、窒素等の 非酸化性雰囲気下で行うことができる。尚、この工程で の焼成温度に上限はないが、600~3000℃、好ま しくは、700~1500℃で行うことが望ましく、3 000度より高い温度での焼成は焼却炉の酸化消耗が激 しくなり現実的ではなく、600度より低い温度での焼 成では電極の内部抵抗が高くなり容量が低下する。

【0020】このようにして得られた本発明の分極性電 30 極は、そのまま或いは適宜に裁断することにより、電気 二重層キャパシタ用の分極性電極として使用することが できる。

【0021】このようにして製造された本発明の分極性 電極を、以下に説明する導電性接着剤を用いて接着す る。即ち、本発明で用いられる導電性接着剤は、主とし て、すでに説明した膨張黒鉛及び樹脂よりなるものであ り、これらの内の樹脂成分としては、ポリカルボジイミ ド、フェノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、ウレ タン樹脂、ABS樹脂、ポリフェニレン・サルフェート 40 内に入れ、100℃で30分間、3Okg/cm゚の圧 樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、 ポリアセチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリス チレン、ピッチ、ポリエチレンテレフタレート (PE T)、ポリプチレンテレフタレート(PBT)、イソブ チルーイソプレン共重合体ゴム、ブタジエンゴム、スチ レンゴム、エチレンプロピレンゴム、ニトリルゴム、ア クリルゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、ふっ素ゴ ム、ポリビニルブチラアール、メチルセルロース、ヒド

ロキシプロピルーメチルセルロース、カルボキシメチル セルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒド ロキシプロピルセルロースより選ばれた1種又は2種以 上の混合物を挙げることができる。

【0022】又、上記導電性接着剤は、必要に応じ溶媒 を含んでいてもよく、この溶媒成分としては、トルエ ン、アセトン、水、メタノール、エタノール、プロパノ ール、テトラクロロエチレン、トリクロルエチレン、ブ ロムクロロメタン、ジアセトン、ジメチルホルムアミ ルム、ブタノール、ジメチルエーテルより選ばれた1種 又は2種以上の混合物を挙げることができる。

【0023】尚、上記導電性接着剤における、膨張黒鉛 粉末、樹脂脂及び溶媒の量比は、目的による適宜決定す ればよいが、例えば、樹脂100重量部に対して、膨張 黒鉛粉末を0.01~5000重量部、溶媒を0~20 ①重量部という範囲を挙げることができる。

【0024】本発明では、上記分極性電極を、上記導電 性接着剤を用いて導電材料に接着することにより、目的 20 とする電気二重層キャパシタを製造するものであり、こ の際、更に進当な温度で熱処理を行ってもよいし、或い は熱プレスを行ってもよい。尚. 本発明で用いられる導 電材料としては、ガラス状炭素、導電性ゴム、導電性プ ラスチック等の液体不透過性の素材を例示することがで きる。

【0025】又、本発明では、上記分極性電極を、上記 説明した導電性接着剤以外の導電性接着剤を用いて導電 材料に接着してもよいし、上記説明した分極性電極以外 の分極性電極を、上記説明した導電性接着剤を用いて導 電材料に接着してもよい。

[0026]

【実施例】以下、実施例によつて本発明を具体的に説明

【0027】実施例1

ポリカルポジイミド樹脂粉末 (平均粒径 $10 \mu m$)、膨 張黒鉛粉末 (平均粒径8 μ m) 及び活性炭粉末 (平均粒 径10μm、比表面積1800m2/g)を混合した。 その組成を表1に示す。この活性炭混合物をボールミル で24時間混合した。その後、内寸が50mm角の型枠 力で加圧成形し、この成型物を窒素ガス雰囲気下で90 0℃まで焼成して、厚み1mmの板状電極を作製した。 【0028】次に膨張黒鉛粉末(平均粒径10 u m)、 ポリカルボジイミド樹脂粉末 (平均粒径10 u m) 及び 水を混合し、導電性接着剤を作製した。その組成を表2 に示す。

【表1】

7			8
番号	活性炭	ポリカルボジイミド樹脂	膨張黑鉛
電極 1	100	0. 5	0.01
電極 2	100	0.5	1000
電極3	100	100	0.01
電極 4	100	100	1000

【表2】

	10	77	
番号	ポリカルポジイミド街脂	膨張黑鉛	溶媒
接着制1	100	0.01	10
接着剤 2	100	0.01	200
接着剤 3	100	5000	10
接着剤4	100	5000	200

【0029】 専電材料としてガラス状皮索(日情紡績 製)を用い、表3に示す組み合わせで専電材料と記分 軽性電極とを上距博電性接着剤で接着した。正極及び負 極にこれらの接着品を用い、1モル/1のテトラブチル・ 20*溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。1kHz、10mAの定電流をこのキャパシタに流し、電極間の電圧より等価値列抵抗を求めた。結果を表

4に示す。

アンモニウムパークロレートのプロビレンカーボネート*

【表3】 番号 電極 接着割 1-1 電板1 接着剂1 3-1 電板3 1-2 電極1 接着剤2 3-2 電極3 接着創2 1-3 電板1 接着剤3 3-3 電極3 接着剂3 1-4 電板1 接着刺4 3-4 電板3 接着剂4 2-1 電極2 接着剤1 4-1 電極4 接着剂1 2-2 電極2 接着剤2 4-2 電極4 接着剂2 2-3 電極2 接着削3 4-3 電極4 接着剂3 2-4 電板2 接着到4 4-4 電極4 接着剤4

[表4]

等価直列抵抗 (mΩ)	番号	等価直列抵抗 (mΩ)
1000	3-1	1300
		1400
		150 160
	-	
		117
		130
. 24	4-4	29
	1 0 0 0 1 1 0 0 1 2 0 1 3 0 1 1 0 1 2 0 1 3	1000 3-1 1100 3-2 120 3-3 130 3-4 110 4-1 120 4-2 13 4-3

【0030】実施例2

中で試料番号1-2、1-3、2-2、2-3、3-

実施例1で作製した分極性電極と接着剤の組み合わせの 50 2、3-3、4-2、4-3を使い、正極及び負極を作

製 (10mm o) し、30wt%のH2SO4水溶液中に 直空含浸して電気二重層キャパシタを作製し、実施例1 と同様の方法で等価直列抵抗を測定した。結果を表5に 示す。 又、200Aの電流を充放電させた後の電極の外 観について、結果を表18に示す。

【表5】

番号	等価直列抵抗	(ma)
1 - 2	18.	0 ·
1 - 3	1.	8
2-2	1.	8
2 - 3	0.	8
3 - 2	18.	0
3 - 3	2.	1
4-2	1.	9 .
4 - 3	1.	2

*【0031】実施例3

フェノール樹脂粉末 (平均粒径10 m) 、活性炭粉末 (平均粒径10 mm、比表面積1800m²/g) 及び 膨張黒鉛粉末 (平均粒径8 u m) を混合した。組成を表 6に示す。この活性炭混合物をポールミルで24時間撹 はんし混合した。その後、内寸が50mm角の型枠内に 入れ、100℃で30分間、30kg/cm2の圧力で 加圧成形し、この成型物を室素ガス雰囲気下で900℃ まで焼成して、原み1mmの板状電極を作製した。表2 10 に示す道電性接着剤と表7に示す組み合わせで接着し

10

た。 【表6】

		*	
番号	活性炭	フェノール樹脂	發黑張鋼
電極 5	100	0.5	0.01
電極 6	100	0.5	1000
電極 7	100	100	0.01
電極 8	100	100	1000

[表7]

番号	電極	接着剤
5-1	電極5	接着剂2
5-2	電板 5	接着剤3
6-1	電極 6	接着剤 2
6-2	電極6	接着剤3
7-1	電極7	接着剤 2
7 - 2	電極7	接着剤3
8-1	電極8	接着剤 2
8-2	電極8	接着剂3

30

番号	等価直列抵抗(m Ω)
5-1	1400
5 - 2	150
-6 - 1	152
6-2	2 0
7 - 1	1700
7 - 2	190
8-1	162
8 - 2	2 8

【0032】次に正極及び負極にこれらの成形板(10 mm a) を用い、1モル/1のテトラブチルアンモニウ ムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空 40 て接着剤を作製した。その組成を表9に示す。そして、 含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。実施例1 と同様の方法で、等価直列抵抗を測定した。結果を表8 に示す。

[表8]

【0033】実施例4

上記実施例1で用いた接着剤の組成の中で、膨張黒鉛の 代わりにグラファイト粉末 (平均粒径10μm) を用い 表10に示す組み合わせで上記接着剤を用いて、実施例 1 で作製した分極性電極とガラス状炭素(日清紡積製) とを接着した。 【表9】

11 グラファイト 樹脂

溶媒 接着刺5 100 0.01 10 接着剤6 100 0. 01 200 接着割7 100 5000 1.0 接着剤8 100 5000 200 *【表10】

		*			
番号	電極	接着剤	番号	電極	接着剤
9 – 1	電極1	接着剤 5	11-1	電極3	接着剤 5
9 – 2	電極1	接着剤 6	11-2	電極3	接着剤 6
9 - 3	電極1	接着剤7	11-3	電極3	接着剤 7
9 4	電框 1	接着剤 8	11-4	電極3	接着剤8
10-1	電極2	接着剤 5	12-1	寬極4	接着剤 5
10-2	電極2	接着剤 6	12-2	電極4	接着剤6
10-3	電極2	接着剤 7	12-3	電極4	接着剤7
10-4	電極 2	接着剤 8	12-4	電極 4	接着剤8

【0034】正極及び負極にこれらの接着品を用い、1 モルノーのテトラブチルアンモニウムパークロレートの プロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重※ 【表11】

※層キャパシタを作製し、実施例1と同様の方法で等価直 列抵抗を測定した。結果を表11に示す。

番号	等面直列抵抗 (m f)	番号	等価直列抵抗 (mΩ)
9 - 1	3100	11-1	4 1 6 0
9 - 2	3460	11-2	4340
9 – 3	380	11-3	480
9 - 4	400	11-4	490
10-1	3 5 0	12-1	3 8 7
10-2	390	12-2	410
10-3	4 2	12-3	5 6
10-4	77	12-4	90

【0035】実施例5

フェノール樹脂粉末 (平均粒径10μm) と活性炭 (平 均粒径10μm、比表面積1800m¹/g)とを混合 した。その組成を表12に示す。この活性炭混合物をボ ールミルで24時間撹はんし混合した。その後、内寸が 50mm角の型枠内に入れ、100℃で30分間、30 kg/cm²の圧力で加圧成形し、この成型物を窒素ガ ス雰囲気下900℃まで焼成して厚み1mmの板状電極 を作製した。表12の電極と表2の導電性接着剤とを表 13に示す組み合わせで接着した。

番号	活性炭	フェノール樹脂
電極 9	100	0.5
電極10	100	100

【表13】

【表12】

番号 電極 接着剤 13-1 電板 9 接着剤 13-2 電板 9 接着剤 14-1 電板10 接着剤 14-2 電極10 接着剤 14-2 電極10 接着剤

【0036】水に正極及び負極にこれらの成形板(10mmも)を用い、1キル/10テトラブデルアンモニウムパークロレートのプロピンシーポネート解散を真空10合浸して、電気二重層キャパンクを作製し、実施例1と同様の方法で等価直列抵抗を測定した。結果を表14に示す。

【表14】

番号	等価直列抵抗 (mΩ)
13-1	8600
13-2	5200
14-1	3700
14-2	3100

【0037】比較例1

実施例5で見いた分極性電極(表12)と、実施例4で 用いた接着剤を表15に示す組み合わせでガラス状炭素 (日清紡性製)と接着した。正極及び負極にこれらの接 着品を用い、1モル/10テトラブチルアンモウムパ ークロレートのプロピレンカーポネート溶液を真空含浸 して、電気 重層キャパシタを作製し、実施例1と同様 の方法で等価値列抵抗を測定した。結果を表16に示 す。

【表15】

)	1		
	番号	電極	接着剤
	16-1	電極 9	接着剤 5
	16-2	電極 9	接着剤 6
	16-3	電極 9	接着剂 7
	16-4	電極 9	接着剤8
	17-1	電極10	接着剤 5
	17-2	電極10	接着剂 6
	17-3	電極10	接着剤 7
	17-4	電極10	接着剤8

【0038】比較例2

比較例1で作製した分極性電極と導電材料の接着品を用い、30 w t %のH, S Q, 水溶液中に真空含浸して電気 二重層キャパシタを作製し、実施例1と同様の方法で等 価値列抵抗を測定した。結果を17に示す。

20 【表17】

- 4	1	
	番号	等価直列抵抗 (Ω)
	16-1	6.5
	16-2	6.7
	16-3	0.8
	16-4	0.9
	17-1	2.8
	17-2	2.9
	17-3	0.4
	17-4	0.6

【0039】又、200Aの電流を充放電させた後の電極の外視について、結果を表18に示す。 【表18】

40

30

【表16】

15

		10		
番号	- :	外	観	
1-2	異常なし			
1 - 3	異常なし			-
2 - 2	異常なし			
2 - 3	異常なし			
3-2	異常なし			- 1
3 - 3	異常なし			I
4 - 2	異常なし			
4 - 3	異常なし			

4-3 興帯なし
16-1 電極がポロポロに崩壊していた
16-3 電極がポロポロに崩壊していた
16-3 電極がポロポロに崩壊していた
16-4 電極がポロポロに崩壊していた
17-1 電極がポロポロに崩壊していた
17-3 電極がポロポロに崩壊していた
17-3 電極がポロポロボルに崩壊していた
17-3 電極がポロポロに崩壊していた
17-4 電極がポロポロに崩壊していた

【0040】実施例6

実施例1で作製した分極性電極と導電材料の接着品の中で1-2及び2-3を用い、300 に %の日:80月:80人 水溶 液中に真空含浸して電気二重層キャパシタを作製し、1 000サイクルまで20mAで定電流充放電を行なっ た。実施例1と同様の方法で1.100.500.10

た。実施例1と同様の方法で1、100、500、10 00サイクル目の等価直列抵抗を測定した。結果を表1* * 9に示す。

【0041】実施例7 実施例1、3及び5で作製した分極性電極と導電材料の 接着品の中で1-1、7-1及び13-1を用い、1モ ル/1のデトラブチルアンモニウムパークロレートのプ ロビレンカーポネート溶液を裏空含浸して電気工量層キ ャパシタを作製し、1000サイクルまで20mAで定 電流充放電を行なった。実施例1と開機の方法で1、1 00、500、1000サイクル目の毎価電波抵抗を測

10 定した。結果を表19に示す。

【0042】比較例3 比較例1で作製した分極性電極と導電材料の接着品の中で16-1及び17-3を用い、30w いめの日。50、水溶液中に真空合浸して電気一重層キャバシタを作製し、1000サイクルまで。0mAで定電波光放電を行なった。実施例1と同様の方法で1、100、500、1000サイクル目の等価直列抵抗を測定した。結果を表19に赤キ、

【0043】比較例4

20 比較例1で作製した分極性電板と導電材料の扱着品の中で17-4を用い、1モルグ1のアトラブカアンモニウムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空含浸して電気二重層キャパシクを作製し、1000サイクルまで20mAで定電流充放電を行なった。実施例1と同様の方法で1、100、500、1000サイクル目の容価値列抵抗を測定した。結果を表19に示す。: 【差191

		等価直列	抵抗 mΩ		
番号	サイクル数		電解液		
	. 1	100	500	1000	
1-2	18. 0	18. 1	18. 1	18. 5	Н
2-3	0.8	0. 8	0.8	0. 9	н
1-1	1000	1000	1000	1000	т
7-1	1700	1700	1700	1700	Т
13-1	8600	8600	8600	8600	Ť.
16-1	6500	52100	164300	*	H
17-3	400	4200	21000	*	H
17-4	9000	78000	262000	*	T

電解液 H:30wt%のH,SО。水溶液

T:1モル/1のテトラプチルアンモニウムパークレートの

プロピレンカーポネート溶液

* :電極と集電体が剥離して測定不可能

【0044】 【発明の効果】本発明は以上のとおりであり、内部抵抗 が低く、粉落ちがなく、静電容量が大きい電気二重層キャパシタを提供するものである。

【手続補正書】

【提出日】平成7年2月24日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文 【補正方法】変更

【補正内容】

「中郷を】

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電材料の片面若しくは両面に、分極性 電極を導電性接着利を用いて接着して構成される電気二 重層キャパシタにおいて、前記分極性電極を、主として 活性炭、非晶質炭素及び膨張黒鉛よりなる炭素材により 形成したことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項2】 導電材料の片面若しくは両面に、分極性 電極を導電性接着剤を用いて接着して構成される電気二 重層キャパシタに対いて、前記準備性接着剤に、主とし で樹脂及び膨振無鉛よりなる接着剤を使用したことを特 後とする電気ご振得キャパシタ。

【請求項 8】 端電材料の片面港しくは両面に、分極性 臨後を導電性接着剤を用いて接着して構成される電気二 重層キャパシタにおいて、前記分極性電極を、主として 活性炭、非晶質炭素及び膨張風鉛よりなる炭素材により 形成すると共に、前配準盤性接着剤に、主として樹脂及 び膨張開始よりなる接着剤を使用したことを特徴とする 電気二面層キャパシタ。

【請求項4】 導電材料が液体不透過性のものである請 求項1乃至3のいずれかに記載の電気二重層キャパシ

【請求項5】 活性炭が粉末状、粒状、繊維状のものである請求項1又は3に記載の電気二重層キャベシタ。 「請求項6】 非基質炭素材料が、ポリカルボジイミド 樹脂、フェノール機脂、フラン機脂、エポキン機脂等の 熱硬化性樹脂を非酸化性雰囲気下で焼成することより得 られるものである請求項1又は3に記載の電気二重層キャバシタ。

【請求項9】 <u>混合物</u>における活性炭と非酸化性雰囲気 下で焼成することより非晶質炭素材料となる熱硬化性樹 脂の比率が、活性炭の100重量部に対して熱硬化性樹 脂が 0.5~100重量部である請求項7に記載の電気 二重層キャバシタ。

【請求項11】 導電性接着剤が、溶媒を含んでなるも のである請求項2に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項12】 溶線が、トルエン、アセトン、水、メタノール、エタノール、プロパノール、テトラクロロエ テレン、トリクロルエチレン、プロムクロロメタン、ジ アセトン、ジメチルホルムアミド、エチルエーデル、ク レゾール、キシレン、クロロホルム、ブタノール、ジメ チルエーテルより選ばれた1種又は2種以上の現合物で みる競波項1に転射の密盤(市原キャパシタ)

【請求項13】 導電性接着剤における樹脂及び膨張黒 鉛の比率が、樹脂の100量量部に対して膨張黒鉛が 0.01~5000重量部である請求項2に記載の電気 二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は電気二重層キャパシタに 関するものである。

[0002]

【従来の抜術】電気二重層キャパシタは、小型で大容量 のキャパシタとしてマイコンのメモリ等のパックアップ 用電源として用いられているが、現在商品化されている 電気二重解キャパシタは、内部抵抗が高いためにせいゼ ・数m A屋度までの充放電しかできず、従って、内<u>部紙</u> 近が低く、数A〜数百Aの大電流を瞬時に充放電するこ とのできる電気二重層キャパシタの開発が望まれている のが現状である。

【0003】従来より、電気二重層キャパシタ用の分極 性電態については、大電流を洗放電することのできる分 極性電極を提供するためにさまざまな優素がなされてお り、例えば、活性炭粉末を電解液と混合してベースト状 にしたもの (特開平1-102914号公袋参照)や、 活性炭素繊維 (特開平3-141629号公報参照) 又 はプロック状のカーボンフォームを誠活したもの (特開 呼3-141629号公報参照)、或いは、バインダと してポリエチレン、ポリプロピレンを用いたもの (特開 平4-22062号公報参照) や、ポリアセン等のポリ マーを用いたもの (特開平4-288361号公報参 服) の使用が確案されている。

[0004]

【発明が解決しようとする整題】しかしながら、上記法 性機力主を活性映業繊維を用いた分極性電極には、活性 性成力で検験が弱いため内部抵抗が高くなったり、成い は、粉落もや繊維の脱落による容量の低下といった問題 があり、上記プロック状のカーボンフォームを顕活する ことによって様た分極性電機では、内部抵抗の低でや粉 落ち等の問題は解決できるものの、試活が表面にとどま って内部まで十分に行われないために、単位を検理という 難点がある。又、パインダにポリエチレン、ポリプロビ レン等を用いたものは、活性数の吸着性色の低下が若し 低、ポリアをンを用いたものは、活性数の吸着性色の低下が若し いために内部抵抗が高く、更に、ポリアセンは耐薬品性 い低く、サイクル寿命が短いという欠点があり、改善が 習まれていた、サイクル寿命が短いという欠点があり、改善が 習まれていた。

【0005】又、内部抵抗を下げることを意図して、グ ファイト粉末波いは金属粉末を導電化剤として電板 混入することも考えられが、グラファイト粉末は、充放 電の際、グラファイト層間にイオンをインターカレーションする性質を持っており、このインターカレーション の繰り返しによりグラファイトが崩壊を起こすため、 際には使用することができず、金属粉末は、一部の高価 な貴金属と除き、強酸、強アルカリの電解液中でイオン 化して電解液中に溶出してしまい、やはり実際には使用 することができない。

【0006】更に、ガラス状炭素等の液体不透過性の導 電材料の片面若しくは両面に、 分極性電極を導電性接着 剤を用いて接着することも提案されていて、このような 導電性接着剤に用いられている導電性フィラーとして は、例えば、特開平5-074658号公報ではグラッ シーカーボン、グラファイト粉末、アセチレンプラツ ク、ケッチェンプラツク、グラファイト短繊維が挙げら れているが、グラッシーカーボンは道電性が低いといっ た欠点があり、黒鉛粉末、グラファイト短繊維では、充 放電の際に層間にイオンをインターカレーションする性 質を持っており、このインターカレーションの繰り返し によりグラファイトは崩壊を起こし、導電フィラーとし て実際には使用することができず、又、ケッチェンブラ ックは高価であり、アセチレンブラックはかさ高く、単 位体積当たりに混入できる量が少なくなってしまうとい う欠点があつた。

【0007】本発明は、上記従来の欠点を克服し、内部

抵抗が低く且つ放電を重ねてもこの低い内部抵抗の変化 がなく長寿命の電気二重層キャパシタを提供することを 目的としてなされたものである。

[0008]

【課題を解決するための手段】上記目的を解決するため に本発明が採用した電気、直層キャパシタは、専電材料 の片面若しくは両面に、分極性電極を導電性終剤を用 いて接着して構成される電気二重層キャパシタにおい て、前記分極性電極を、主として活性炎、非晶質鉄素を が整張無約よりなる炭素材により形成したことを特徴と するか、前記導電性接着剤に、主として機由及び膨張黒 約よりなる炭素材を使用したことを特徴とするか、或い は、前記分極性機を、主として活性炎、非電炭素及 び膨張無約よりなる炭素材により形成すると共に、前記 環路性後着剤に、主として構用及び膨張無約よりなる炭素材により形成すると共に、前記 環路性後着剤に、主として構用及び膨張無約よりなる炭 着剤を使用したことを特徴とするものである。

[0009] 即ち、本祭明の発明者らは、上配目的を達成するために敬意研究を行った結果、膨張無約は十分に 層面が開いているので、充效産を繰り返してもインター カレーションによる層間の膨張収縮を起こさないという 特性を有しており、膨張県船を含有している分極性電極 ・特導電性接着剤は、張放電の繰り返しを行っても層間化 合物の生成による形状の崩壊がなく、従って内部抵抗の 低下がなく、しかも長寿命で高出力の電気二重層キャパ シタができるのではないかという着想を得、更に研究を 続けた結果、本発明を完成させたものである。

【0010】以下に本発明を具体的に説明する。

【0011】本努明の電気二重層キャパシタは、上記の とおり、液体不透過性の構電材料の片面著しくは両面 に、分極性階極を導電性接着剤を用いて接着して構成さ れるタイプのものであるので、まず、この分極性電極に ついて説明する。

【0012】本祭明で使用する分極性鑑極は、主として 活性後、非晶質炭素及び膨張薬剤よりなる炭素材により 形成されるものであり、これらのうちの活性療として は、オガ月、椰子がら等の乙然植物、皮は、スピ、石油 等から得られる芳舎属多聚雑合物、皮いは、フェノール 系、アタリル系、芳香凋ポリアミド系、セルロース系等 の合成樹脂を炭化し、常法によって賦蓄したものを挙げ ることができ、特に限止けるたか。又、上配性強の 形状としては、粉末状、粒状、繊維状等の任意のものを 挙げることができ、その比索面積も特に限定されない が、500㎡/2 展見上が昇ましい。

【0013】又、前記非品質炭素(従来技術おけるバイ ンダに相当する)は、例えば熟暖化性樹脂を非酸化性雰 開気で焼成したものであり、従来より公知の炭素材であ る。非晶質炭素を製造するための原料となる熟硬化性樹 脂としては、ポリカルポジイミド繊脂、フェノール樹 脂、フラン樹脂、エポキン樹脂等を例示することができ るが、特に吸煙されない。 【0014】残る成分である脚葉黒鉛も従来より公知の めであり、天然の鱗片状黒鉛に濃硝酸と濃硫酸の泥 酸、及び、城業酸カリウム、重クロム酸カリウム、過マ ンガン酸カリウム等の進力な酸化剤を併用して湿式酸化 し、この湿式酸化した無鉛を900で以上の温で金熱 することにより黒鉛の層間に含まれていた酸化剤を分解 し、50倍から300倍に層間を膨張させた黒鉛であ り、本等項ではその粉末を使用する。

【0015】上配活性換と膨張無鉛との量比は、目的とする分極性電極の物性等により決定すればよいが、例えば、活性炭100重量部に対しては、0.1~500重量部、好ましくは、0.1~500重量部・検索としてきる。

【0016】 X、活性成と非黒質炭素となる機脂との素 比も、目的とする分極性電極の物性等により洗定すれば よいが例えば、活性炎100重素部に対して非晶質炭素 となる側距を0.5~100重素部に対して非晶質炭素 となる側距を0.5~100重素部 好ましては、1~ 0017】 本発明で使用する前配分極性電極は、3以下 炭素及び膨巣無約約末を複ちつることにより酸さされ る。即ち、まず、前配品性炭、非晶質炭素及び膨炭混合 2017。 2018。

【0018】 次に、この活性機能合物を、必要に応じ所定の大きさに成型するのであって、この成型工程は、加 圧成型、静水圧成型、押し出し成型、射出成型、ベルト プレス、プレス加熱、ロールプレスなど従来公知の方法 によって作うことができる。

[0019]上記のようにして得られた成型体を次に検 成する。この境成工程は、従来公知のいずれの方法によってもよく、例えば、真空、寒いはアルゴン、窒素等の 外接配性雰囲気下で行うことができる。尚、この工程での焼成温度に上限はないが、600~3000℃、好よくは、700~1500℃で行うことが望ましく、3000度より高い温度での焼成は検却呼の酸化消耗が酸 しくなり現実的ではなく、600度より低い温度での焼成 成では電極の内部抵抗が新 くり容量が低下する。

【0020】このようにして得られた本発明の分極性電 極は、そのまま或いは適宜に裁断することにより、電気 二重層キャパシタ用の分極性電極として使用することが できる。

[0021] このようにして製造された本発明の分極性 電極を、以下に説明する帯電性接着剤を用いて接着す る。即ち、本発明で用いられる帯電性接着剤は、主とし て、すでに説明した膨緩無鉛及び樹脂よりなるものであ り、これらの内の樹脂成分としては、<u>ポリカルポジイミ</u> 【0022】 又、上記導電性接着剤は、必要に応じ溶媒を含んでいてもよく、この溶錬成分としては、トルエ シ、アセトン、水、メタノール、エタノール、プロパノ ール、テトラクロロエチレン、トリクロルエチレン、ブ ロモクロロメタン、ジアセトン、ジメチルホルムアミ ド、エチルエーテル、クレゾール、キシレン、クロロホ ルム、ブタノール、ジメチルエーテルより選ばれた1種 又は2種以上の場合物を挙げることができる。

【0023】尚、上記導電性接着剤における、膨脹黒鉛物夫、<u>雄服</u>及び溶媒の量比は、目的による適宜決定すればよいが、例えば、樹脂100重量部に対して、膨張黒鉛粉末を0.01~500重量部、溶媒を0~200重量部という範囲を挙げることができる。

【0024】本発明では、上記分極性電極を、上記導電 性接着剤を用いて漢電材料に接着し、適官の電解液を含 浸することにより、目的とする電気二重層キャパシタを 製造するものであり、この際、更に進当な温度で熱処理 を行ってもよいし、或いは熱プレスを行ってもよい。 尚、本発明で用いられる導電材料としては、ガラス状炭 素、導電性ゴム、導電性プラスチック等の液体不透過性 の素材を例示することができる。尚、電解液としては、 プチレンカーボネート、νープチロラクトン、アセトニ トリル、1、2-ジメトキシエタン、スルホラン、ニト ロメタン、プロピレンカーポネート、エチレンカーボネ ート、ジメチルカーボネート、又はこれらの混合溶液 K, LiAsFa, LiBFa, LiPFa, LiCl O₄、テトラアルキルアンモニウム、テトラフルオロボ レートを溶解した有機電解液、又は、水にKOH、Na OH, H: SO4, HC1, HNO2, ZnC1:, ZnB r。を溶解した水性電解液を例示することができる。 【0025】又、本発明では、上記分極性電極を、上記

説明した導電性接着剤以外の導電性接着剤を用いて導電 材料に接着してもよいし、上配説明した分極性電極以外

の分極性電極を、上記説明した導電性接着剤を用いて導

[0026]

電材料に接着してもよい。

【実施例】以下、実施例によつて本発明を具体的に説明 する。

【0027】実施例1

近<u>リカルボジノミ と組織</u>物末 (平均能性10μm)、膨 機異鉛粉末 (平均粒径8μm) 及び活性炭粉末 (平均粒径10μm)、炭素面積1800m²/g) を混合した。 その組成を表1に示す。この活性炭混合物をボールミル で24時間混合した。その後、内寸が50mm角の型枠 内に入た、100℃で30分間、30kg/cm²の肝。 * カウ加丘成形し、この成型物を窒素ガス雰囲気下で90 のでまで療成して、原み1 mmの板状部極を作製した。 (0028) 次に膨現無粉末 (平均応径10 μm)、 ポリカルボジイミド樹脂粉末 (平均応径10 μm) 及び 水を混合し、導電性接着剤を作製した。その組成を表 2 に示す。

【表1】

3 0 22 Mill	30KK	CIL VIX A	
番号	活性炭	ポリカルボジイミド樹脂	膨張黑鉛
電極1	100	0.5	0.01
電極 2	100	0.5	1000
電極 3	100	100	0.01
電極 4	100	100	1000

【表2】

	* *		
番号	ポリカルポジイミド衝脂	勝張黒鉛	溶媒
接着剤 1	100	0.01	10
接着剤 2	100	0.01	200
接着剤3	100	5000	10
接着剤 4	100	5000	200

【0029】 準電材料としてガラス状炭素 (日清紡績 製)を用い、表3に示す組み合わせで導電材料と上配分 極性電機とを上記導電性接着剤で接着した。 正極及び負 極にこれらの接着品を用い、1モル/1のテトラブチル アンモニウムバークロレートのプロピレンカーポネート ★た。1 k H 2 、10 m A の定電流をこのキャパシタに流し、電極間の電圧より等価値列抵抗を求めた。結果を表4に示す。 [素3]

溶液を真空含浸して、電気二重層キャパシタを作製し ★

番号	電板	接着剤	番号	電極	接着劑
1-1	電極1	接着剤1	3-1	電極3	接着刺1
1-2	電板1	接着剤 2	3 - 2	電極3	接着刺 2
1-3	電板1	接着剤3	3 – 3	電極3	接着划3
1-4	電極1	接着剤4	3 – 4	電極3	接着剤 4
2-1	電極2	接着剤1	4-1	電極 4	接着剤 1
2-2	電極2	接着剤2	4-2	電極 4	接着剤2
2 - 3	電極2	接着剤3	4 - 3	電極 4	接着剤3
2 – 4	電極2	接着剤4	4 - 4	電極 4	接着剤 4

【表4】

番号	等価直列抵抗 (mΩ)	番号	等価直列抵抗 (m n)
1-1	1000	3-1	1300
1-2	1100	3 - 2	1400
1 - 3	120	3 - 3	150
1 - 4	130	3 - 4	160
2-1	110	4-1	1 1 7
2-2	120	4-2	130
2-3	13	4-3	18
2 - 4	2 4	4-4	2 9

【0030】実施例2

実施例1で作製した分極性電極と接着剤の組み合わせの 中で試料番号1-2、1-3、2-2、2-3、3-2、3-3、4-2、4-3を使い、正極及び負極を作 製(10mmφ)し、300 **1%のH、SO、<u>水溶液を真</u> 空含浸して電気二重層キャパシタを作製し、実施例1と 同様の方法で等価直列抵抗を測定した。結果を表5に示 す。又、200Aの電流を光放電させた後の電極の外観 について、結果を表18に示す。

【表 5】

番号	等価直列抵抗(m fi)
1-2	18.0
1 - 3	1.8
2-2	1. 8
2 - 3	0.8
3 - 2	18.0
3 - 3	2. 1
4 – 2	1. 9
4-3	1. 2

*【0031】実施例3

フェノール樹脂粉末 (平均粒巻 10 μm)、 活性炭粉末 (平均粒巻 10 μm、 比表面積 18 0 0 m²/g)及び 膨張無節粉末 (平均粒巻 8 μm)を混合した。 組成を表 6 に示す。この活性炭温合物をボールミルで 2 4時間様 はんし混合した。その後、内寸が5 0 mm 角の型枠内に入れ、10 0 ℃で 3 0 分間、3 0 k g/c m² の圧力で 加圧成形し、この成型物を塗壊ガス雰囲気 下で 9 0 0 ℃ で焼成して、厚み 1 mm のが性態を作性た。 2 色 れた板状電極とガラス状カーボン (日清紡製)とを、麦 2 に示す適量性接着剤により、麦 7 に示す組み合わせで接着した。

【表6】

_	*					
	番号	活性炭	フェノール樹脂	膨張黑鉛		
	電極 5	100	0.5	0.01		
	電極 6	100	0.5	1000		
	電極 7	100	100	0.01		
	電極 8	100	100	1000		

番号	電極	接着剤
5 – 1		接着剤2
5-2	電極 5	接着剤3
6-1		接着剤 2
6-2	電極6	接着剤3
	電極7	接着剂 2
7 – 2	電極7	接着剤3
8-1	電極8	接着剤2
9 - 9	常振り	塩金割り

【0032】次に正極及び負極にこれらの成形板(10 mm ø) を用い、1モル/1のテトラブチルアンモニウ ムパークロレートのプロピレンカーボネート溶液を真空 含浸して、電気二重層キャパシタを作製した。実施例1 と同様の方法で、等価直列抵抗を測定した。結果を表8 に示す。

【表8】

番号	等価直列抵抗 (m Ω)
5-1	1400
5 - 2	150
6-1	152
6 – 2	20
7 - 1	1700
7 - 2	190
8-1	162
8-2	28

*						
番号	電極	接着剤	番号	電極	接着剤	
9-1	電極 1	接着剤 5	11-1	電極3	接着刺 5	
9 - 2	電極 1	接着剤 6	11-2	電極3	接着剤6	
9 – 3	電極 1	接着剤7	11-3	電極3	接着剤 7	
9 – 4	電極 1	接着剂8	11-4	電極 3	接着剤 8	
10-1	電極2	接着剤 5	12-1	電極4	接着剤5	
10-2	電極 2	接着剤 6	12-2	電極 4	接着剤 6	
10-3	電極 2	接着剂 7	12-3	電極 4	接着剤 7、	
10-4	電極 2	接着剤8	12-4	電極 4	接着剤 8	

【0034】正極及び負極にこれらの接着品を用い、1 モル/1のテトラブチルアンモニウムパークロレートの プロピレンカーボネート溶液を真空含浸して、電気二重 層キャパシタを作製し、実施例1と同様の方法で等価直

* 【0033】実施例4

上記実施例1で用いた接着剤の組成の中で、膨張黒鉛の 代わりにグラファイト粉末 (平均粒径10μm) を用い て接着剤を作製した。その組成を表9に示す。そして、 表10に示す組み合わせで上記接着剤を用いて、実施例 1で作製した分極性電極とガラス状炭素 (日清紡積製) とを接着した。

【表 9】

	樹脂	グラファイト	溶媒
接着剤 5	100	0.01	10
接着剤6	100	0.01	200
接着剤 7	100	5000	10
接着剤8	100	5000	200

【表10】

列抵抗を測定した。結果を表11に示す。 【表11】

番号	等価値列抵抗(m ft)	番号	等価直列抵抗(m Ω)
9 – 1	3100	11-1	4160
9 – 2	3 4 6 0	1-1-2	4340
9 – 3	380	11-3	480
9 4	400	11-4	490
10-1	350	12-1	387
10-2	390	12-2	410
10-3	4 2	12-3	5 6
10-4	7 7	12-4	90

【0035】実施例5

フェノール朝脂粉末 (平均館名 10μ m) と活性境 (平均館名 10μ m、比表面積 $1800 m^2/g$) とを混合した。その組成を表 $12 \text{LE } \tau^1$ 。この活性境場合物をボールミルで24 時間撹はんし混合した。その後、内寸が50 mm 角の型枠内に入れ、1000 CO 30 分間、<math>30 kg/c m^2 の圧力で加圧成形し、この成型物を窒素ガス雰囲気下 $900 \text{CO} \tau^2$ 供売むして厚み1 mm の板状電極を作製した。表 $12 \text{OO} 電極とガラス状カーボン (日清數 数)とを、表<math>2 \text{OO} 運搬と第12 \text{CO} \tau^2$ 大泉 $13 \text{CE} \tau^2$ 対象合わせて参考した。

【表12】

番号	活性炭	フェノール樹脂
電極 9	100	0.5
電極10	100	100 -

【表13】

番号	電極	接着剤
13-1	電極 9	接着剂2
13-2	電極 9	接着剤3
14-1	電極10	接着刺 2
14-2	電極10	接着剤3

【0036】 次に圧極及び負極にこれらの成形板(10 mm が)を用い、1モルグ 1のテトラブチルアンモニウ ムパーカロレートのプロピレンカーボネート海液を真空 含浸して、電気二重層キャパシタを作製し、実施例1と同様の方法で等価直列抵抗を測定した。結果を表14に示す。

【表14】

番号	等面直列抵抗 (mΩ)
13-1	8600
13-2	5200
14-1	3700
14-2	3100

【0037】比較例1

実施例3で用いた分極性電極 (接12)と、実施例4で 用いた接着剤を表15に示す組み合わせでガラス状炭素 (<u>目清放製</u>)と接着した。正極及び負極にこれらの接着 品を用い、1モル/1のテトラブチルアンモニウムバー クロレートのプロビレンカーボネート溶液を配金浸し て、電気二重層キャパシタを作製し、実施例1と同様の 方法で等値面列抵抗を測定した。結果を表16に示す。 【表15】

番号	電極	接着剤
16-1	電極 9	接着刺 5
16-2	電極 9	接着剤 6
16-3	電極 9	接着剂 7
16-4	電極 9	接着剤8
17-1	電極10	接着剂 5
17-2	電極10	接着剂6
17-3	電極10	接着剤 7
17-4	電極10	接着剤 8

【表16】

番号	等価直列抵抗 (Ω)
16-1	1 3 0
16-2	148
16-3	16
16-4	18
17-1	6 2
17-2	6 4
17-3	8
17-4	. 9

【0038】比較例2

比較例1で作製した分極性電極と導電材料の接着品を用い、30 w t %のH₄ S O、水溶液中に真空含浸して電気 二重層キャバシタを作製し、実施例1と同様の方法で等 価直列抵抗を測定した。結果を17に示す。

【表17】

番号	等価直列抵抗 (Ω)
16-1	6.5
16-2	6.7
16-3	0.8
16-4	0.9
17-1	2.8
17-2	2.9
17-3	0.4
17-4	0.6

【0039】又、200Aの電流を充放電させた後の電極の外観について、結果を表18に示す。 【表18】

	番号	外親
	1-2	異常なし
	1 - 3	異常なし
	2 - 2	異常なし
	2 - 3	異常なし
	3-2	異常なし
	3 - 3	異常なし
	4 2	異常なし
	4 - 3	異常なし
	16-1	電極がポロポロに崩壊していた
	16-2	電極がポロポロに崩壊していた
	16-3	電極がボロボロに崩壊していた
	16 - 4	電極がポロポロに崩壊していた
	17-1	電極がボロボロに崩壊していた
	17-2	電極がポロポロに崩壊していた
	17-3	電極がポロポロに崩壊していた
ı	17 - 4	電極がポロポロに崩壊していた

【0040】実施例6

実施例1で作製した分極性電板と導電材料の接着品の中で1-2及び2-3を用い、30 w t %の計・50. <u>本</u>施 遊を真空会員し電気工監解キャパシタを作製し、10 00サイクルまで20mAで定電流充放電を行なった。 実施例1と同様の方法で1、100、500、1000 サイクル目の等価直列抵抗を測定した。結果を表19に 示す。

【0041】実施例7

東端例1、気なび5で作製した分極性電極と帯電材料の接着品の中で1-1、7-1及び13-1を用い、1モル/1のテトラプチルアンモニウムパークロレートのプロビレンカーボネート溶液を真空合浸して電気二重層キャパシタを作製し、100・サイクルまで20mAで定電流充放電を行なった。実施例1と同様の方法で1、100、500、100・サイクル目の等値直列抵抗を測定とした。結果を表19に示う。

【0042】比較例3

比較例1で作製した分極性電極と導電材料の接着品の中で16-1及び17-3を用い、30m 1%の日は50-2の 水溶液中に真空含浸して電気二面層キャパシ少を作製 し、1000サイクルまで20mAで定電流光放電を行 なった。実施例1と同様の方法で1、100、500、 1000サイクル目の等価値列抵抗を測定した。結果を 表19に示す。

【0043】比較例4

比較例1で作製した分極性電極と導電材料の接着品の中で17-4を用い、1モル/1のテトラブチルアンモニウムパークロレートのプロビレンカーボネート溶液を真空含浸して質気工電標キャパシタを作製し、1000サ

イクルまで20mAで定電流充放電を行なった。実施例 * 【表19】 1と同様の方法で1、100、500、1000サイク

ル目の等価直列抵抗を測定した。結果を表19に示す。*

	等価直列抵抗 mΩ サイクル数				電解液
番号 -					
	1	100	500	1000	
1-2	18.0	18. 1	18. 1	18. 5	H
2-3	0.8	0. 8	0.8	0. 9	H
1-1	1000	1000	1000	1000	Т
7-1	1700	1700	1700	1700	Т
13-1	8600	8600	8600	8600	Ť,
16-1	6500	52100	164300	*	Н
17-3	400	4200	21000	*	H
17-4	9000	78000	262000	*	T

電解液 H:30wt%のH₂SO₄ 水溶液

T:1モル/1のテトラブチルアンモニウムパークレートの

プロピレンカーポネート溶液

* :電極と集電体が剥離して測定不可能

【0044】 【発明の効果】本発明は以上のとおりであり、内部抵抗

が低く、粉落ちがなく、静電容量が大きい電気二重層キャパシタを提供するものである。